

Juho Nyrhinen

PCL JA PU SEKOITTEEN KÄYTTÖ MUISTIPOLYMEEREISSÄ

Tekniikan ja luonnontieteiden tiedekunta
Kandidaatin työ
Tammikuu 2020

TIIVISTELMÄ

Juho Nyrhinen: PCL/PU sekoitteen käyttö muistipolymeereissä
Kandidaatin työ
Tampereen yliopisto
Materiaalitekniikka
Tammikuu 2020

Työssä käsitellään polyuretaanin ja Poly(ϵ -kaprolaktoonin) sekoitteen käyttöä muistipolymeereissä. Muistipolymeeri on polymeeri, jota voidaan erilaisten ärsykkeiden, kuten valon, lämmön, pH:n ja sähkö- ja magneettikenttien, avulla muotoilla uuteen väliaikaiseen muotoon. Muistipolymeeri kuitenkin muistaa alkuperäisen muotonsa ja ärsykkeen uudelleen käyttämisen avulla se saadaan palaamaan takaisin alkuperäiseen muotoonsa. Muistipolymeerien yleisimmät käyttökohteet ovat tekstiili- ja lentoteollisuus, sekä lääketiede. Näitä käyttökohteita varten muistipolymeerien ominaisuuksia tarvitsee testata ja tutkia. Yleisimmät tutkimus ja testaus tavat ovat taivutuskoe, vetokoe ja kutistumisen testaus. Lisäksi on tärkeää erotella eri muistipolymeerien ominaisuudet ja käyttää kuhunkin sovelluskohteeseen tarvittavia ominaisuuksia omaavat polymeerit. Muistipolymeereissä käytettävät polymeerit voidaan jakaa kahteen eri kategoriaan, kemiallisesti ristisilloittuviin ja fysikaalisesti ristisilloittuviin muistipolymeereihin. Kemiallisesti ristisilloittuviin muistipolymeereihin kuuluvat nestemäiset osakiteiset rakenteet ja hydrogeelit. Fysikaalisesti ristisilloittuviin muistipolymeereihin kuuluvat lohkokeskapolymeerit, termoplastiset uretaanit, muistipolymeeri sekoitukset ja muistipolymeeri komposiitit.

PU/PCL sekoitteessa polyuretaani (PU) muodostaa yleensä pehmeän osan, eli antaa kappaleelle muistiominaisuudet, ja Poly(ϵ -kaprolaktooni) kappaleen kovan osan, eli antaa kappaleelle alkuperäisen ja pysyvän muodon. Parhaat muistiominaisuudet sekoite saa välillä 25-30 % PU/PCL massasekoitteella. Kyseinen massaosuus takaa myös paremman termisen stabiiliuden, biohajoavuuden, sekoitteen sekoitettavuuden ja lujuus ominaisuudet verrattuna 50 % PU/PCL tai 70 % PU/PCL sekoitteiden massaosuuksiin.

Lääketieteessä muistipolymeerin on tärkeä olla myrkytön, mahdollisesti biohajoava, omata hyvän bioyhteisopivuuden ja steriloitavuuden. Muistipolymeerin hydrofiiliset (vettä sitovat) ja hydrofobiset (vettä hylkivät) ominaisuudet ovat hyvä tiedostaa erilaisten lääketieteellisten käyttökohteiden vuoksi. PU/PCL sekoitteessa PU:n massaosuutta lisättäessä sekoitteesta tulee hydrofiilisempaa ja PCL massaosuutta lisättäessä hydrofobisempaa.

ALKUSANAT

Haluan kiittää Tampereen yliopiston Hervannan kampuksen opettajia hyvästä ja mielenkiintoisesta opetuksesta, joka auttoi minua paljon tämän työn kanssa. Eritoten haluan kiittää Kandidaatintyöni ohjaajaa Ilari Jönkkäriä hyvästä kommentoimisesta ja neuvomisesta työhön liittyen.

Lisäksi haluan myös kiittää kavereitani Ronyä, Katria ja Mikkoa työhön liittyvästä tuesta ja avusta. Haluan myös kiittää perhettäni kannustamisesta ja tuesta työhön liittyen.

Tampereella, 12.1.2020

Juho Nyrhinen

SISÄLLYSLUETTELO

1. JOHDANTO	1
2. MUISTIPOLYMEERIT	2
2.1 Ominaisuudet.....	2
2.1.1 Ulkoiset ärsykkeet.....	3
2.1.2 Muistipolymeeri luokat	5
2.1.3 Muistipolymeerien testaus.....	5
2.2 Käyttökohteet.....	7
3. PCL/PU SEKOITEET	9
3.1 PCL ominaisuudet ja valmistus	9
3.2 PU ominaisuudet ja valmistus	10
3.3 PCL/PU sekoitteen ominaisuudet.....	11
4. SOVELLUKSET LÄÄKETIETEESSÄ	16
4.1 PCL ja PU sekoitteen lääketieteelliset käyttökohteet	17
4.2 Vaihtoehtoiset muistipolymeerimateriaalit lääketieteessä	19
5. YHTEENVETO.....	21
LÄHTEET	22

1. JOHDANTO

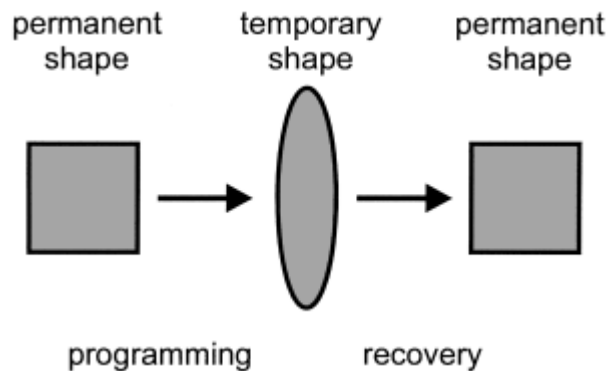
Muistipolymeerit ovat nopeasti kehittyvä materiaaliluokka lento- ja tekstiiliteollisuuden saralla, sekä myös lääketieteessä. Muistipolymeerejä käytetään näissä sovelluksissa niiden muodonmuutoskyvyn vuoksi. Muistipolymeerit voidaan erilaisten ärsykkeiden, kuten valon, lämmön tai kosteuden, avulla muuttaa polymeerikappaleen alkuperäistä muotoa uuteen, väliaikaiseen muotoon. Tämä väliaikainen muoto voidaan hyödyntää, esimerkiksi asentamalla kappale ahtaan tilan läpi, josta se ei muuten alkuperäisessä koossaan mahtuisi menemään. Muistipolymeeri saadaan takaisin alkuperäiseen tilaansa käyttämällä uudestaan ärsykettä, jolla se on aikaisemmin muokattu toiseen muotoon.

Työn tarkoituksena on tutkia erityisesti lääketieteen kannalta yleisesti muistipolymeerinä käytettyä poly(ϵ -kaprolaktoonin) ja polyuretaanin sekoitetta. Työssä perehdytään aluksi muistipolymeerien perusteoriaan ja toisessa kappaleessa käydään läpi poly(ϵ -kaprolaktoonin) ja polyuretaanin sekä erillisiä, että sekoitteen ominaisuuksia. Tämän jälkeen tutkitaan sekoitteen lääketieteellisiä ominaisuuksia käyttämällä eri massaosuuksia poly(ϵ -kaprolaktoonille) ja polyuretaanille. Työn tutkimuskysymyksenä on tarkastella poly(ϵ -kaprolaktoonin) ja polyuretaani sekoitteen käyttöä muistipolymeerimateriaalina ja se, kuinka kyseinen sekoite eroaa muisti muistipolymeereissä käytetyistä sekoitteista.

2. MUISTIPOLYMEERIT

Muistipolymeerit kuuluvat aktiivisesti liikkuvien- polymeerien joukkoon. Muistipolymeerit ovat polymeerejä, joita voidaan erilaisten ärsykkeiden avulla muovata uuteen muotoon, jonka polymeeri muistaa. Yleisimpinä ärsykkeinä muistipolymeereille toimivat lämpö ja valo. Muita käytettäviä ärsykeitä ovat pH, magneettikenttien vaihtelu ja infrapuna valon käyttö [1]. Muisti- ominaisuus ei ole luontainen polymeerin ominaisuus, vaan se voidaan saavuttaa polymeerien morfologioiden ja rakenteiden yhdistämisellä. Yleensä muistiominaisuus polymeeriin saavutetaan prosessoinnin ja ohjelmoinnin avulla [2].

Polymeeri valmistetaan yleensä käyttötarkoituksesta riippuen ekstruusion tai ruiskuvalun avulla. Valmistuksen jälkeen Muistipolymeeri on aluksi normaalissa, alkuperäisessä muodossa. Tämän jälkeen polymeeri voidaan muovata ohjelmoinnin avulla uuteen väliaikaiseen muotoonsa. Väliaikaiseen muotoon käytettäessä ulkoista ärsykettä saadaan muistipolymeeri palautumaan alkuperäiseen muotoonsa, tämä tapahtuma voidaan toistaa lukuisia kertoja uudestaan erilaisilla väliaikaisilla muodoilla [1].



Kuva 1: Muistipolymeerin toimintaperiaate [2]

2.1 Ominaisuudet

Muistipolymeerit ovat ominaisuuksiltaan paljon venyvämpiä muistimetalleihin ja muistikeraameihin verrattuna. Niillä on kyky venyä jopa 400%, siksi niitä käytetäänkin paljon lääketieteessä, sekä lento- ja tekstiiliteollisuudessa [3]. Muita syitä miksi muistipolymeerejä käytetään paljon yli muistimetallien- ja keraamien, on muun muassa niiden halpuus, helppo valmistettavuus, keveys ja yleisesti hyvä biohajoavuus [4].

Huonoina puolina polymeereille löytyvät niiden mekaanisten ominaisuuksien heikkous ja huono jännityksenkestokyky.

Muistipolymeerin rakenne jakaantuu yleensä kahteen erilaiseen osaan, kovaan osaan ja pehmeään osaan. Kova osa antaa muistipolymeerille pysyvän muodon, joko kemiallisesti kovalenttisen sidoksen tai fysikaalisesti molekyylien välisten voimien avulla. Pehmeä osa, eli kytkentä osa, taas tuottaa muistipolymeerin muodonmuutoksen ärsykkeen vaikutuksesta. Kytkenässä sidokset pääsevät muuttamaan muotoaan ärsykkeen vaikutuksesta pehmeässä osassa tapahtuvan lasisiirtymän vuoksi, jolloin tapahtuu polymeeriketjujen liikkumista toistensa suhteen.

Muistipolymeerejä on monia erilaisia ja siksi niiden luokittelemiseen tarvitaan monia kriteereitä. Tyypillisesti polymeerit voidaan jaotella niiden rakenteen tai muistipolymeeriin vaikuttavan ulkoisen ärsykkeen mukaan. Seuraavissa kappaleissa avataan lisää näitä jaottelu perusteita [3].

2.1.1 Ulkoiset ärsykkeet

Polymeerin muistiominaisuuteen voidaan vaikuttaa useilla eri ulkoisilla ärsykkeillä. Näitä ärsykeitä ovat yleisesti käytettyjen lämmön ja valon lisäksi pH, kosteus, sekä magneetti- ja sähkökentät [3].

Lämmön käyttö muistipolymeerien ärsykeenä perustuu lämpötilan nostamiseen yli muistipolymeerin siirtymälämpötilan, jolloin polymeerin sidokset pääsevät liikkumaan ja niitä voidaan nyt muovata. Muistipolymeeri muotoillaan uuteen muotoon ja muotoilun jälkeen muistipolymeeri jäähdytetään. Jäähdytyksessä mennään alle siirtymälämpötilan ja muistipolymeerin sidokset eivät pääse liikkumaan. Kappaletta lämmitettäessä uudestaan sidokset pääsevät taas liikkumaan ja kappale palaa takaisin alkuperäiseen muotoonsa. Siirtymälämpötila voi olla myös sama, kuin polymeerin lasisiirtymälämpötila, näin on muun muassa lukkokopolymeereillä ja polyesterillä [1,3].

Valo, ulkoisena ärsykeenä, ei ole riippuvainen lämmön vaikutuksesta. Valon käyttö perustuu valon aallonpituuksien vaihteluun muistipolymeerissä. Muistipolymeerin muodonmuutos- prosessissa polymeeriä venytetään, jotta saadaan polymeeri uuteen muotoonsa. Muodonmuutoksen jälkeen muistipolymeeri sädetetään UV-valon avulla niin, että aallonpituus ylittää 260 nanometriä, nyt syntyy uusi kovalenttinen rakenne.

Takaisin alkuperäiseen muotoon päästään sädetämällä muistipolymeeri UV-valolla, jonka aallonpituus on alle 260 nanometriä [1,3].

pH:ta käytetään yleisesti ärsykkeenä vesigeelejä käytettäessä, koska niillä on kyky turvota liuoksen vaikutuksesta, jota ne voivat myös pitää suuria määriä sisällään. Vesigeeli saadaan pH:sta riippuvaiseksi lisäämällä positiivisesti tai negatiivisesti varautuneita ioneja sen rakenteeseen. Näitä ioneja ovat esimerkiksi polyhapot ja polybasessit. Polyhapot ottavat vastaan protonin matalilla pH:n arvoilla, kun taas polybasessit luovuttavat protonin korkeilla pH:n arvoilla. Vesigeelin muistiominaisuus saavutetaan ioniryhmien Coulombin vuorovaikutuksen avulla, sekä osmoottisen paineen vaihtelun avulla. Coulombin vuorovaikutus on elektrostaattinen vuorovaikutus elektronivarausten välillä ja osmoottinen paine on minimi paine, joka tarvitaan, jotta saadaan estettyä nesteen ylöspäin virtaus. Ionista riippuen pH noustessa vesigeeli joko kutistuu tai turpoaa, josta johtuen saadaan polymeerin muoto vaihtumaan alkuperäisesti muodostaan uuteen [1].

Kosteuden käyttö muistipolymeerien ulkoisena ärsykkeenä perustuu polymeeriketjujen lämmittämiseen yli polymeerin siirtymälämpötilan, eli tässä tapauksessa yli polymeerin lasisiirtymälämpötilan. Kosteuden toimittava vesi toimii polymeeriketjuissa pehmentäjänä, joka heikentää vetysidoksia. Tästä eteenpäin kosteus toimii samalla periaatteella, kuin lämpö eli ohjelmoimalla saadaan nyt muistipolymeerille asetettua uusi muoto, jonka materiaali sitten muistaa [1].

Sähkö -ja magneettikentät toimivat ulkoisena ärsykkeenä lähes samalla periaatteella, niissä molemmissa käytetään muistiominaisuuden saavuttamiseksi lisäaineita ja Joulen lakia käytetään hyväksi polymeerin muotoa muuttaessa. Sähkökenttiä käytettäessä tarvitaan lisäaineita, jotka pystyvät muuttamaan elektronisen energian lämpöenergiaksi. Nyt elektronista energiaa lisättäessä polymeeriin kulkeutuu muuttuneena lämpöenergiaa ja polymeeri voi nyt saavuttaa siirtymälämpötilansa. Polymeeriä saadaan nyt muokattua samalla periaatteella kuin lämmön käytössä mutta sähköinen energia pitää nyt huolen lämmön muuttamisesta. Magneettikenttien käytössä polymeeriin lisätään nanolisäaineita, jotka luovat superparamagneettisten ominaisuuksien ansiosta lämpöä, kun polymeeri osuu magneettisen kentän vaikutusalueelle. Toimintatapa on jälleen samantyylinen eli ulkoisen lähteen toiminta nostaa polymeerin lämpötilan yli sen siirtymälämpötilan ja kappaletta voidaan muokata haluttuun muotoonsa [3].

2.1.2 Muistipolymeeri luokat

Toinen muistipolymeerien luokitteluperuste on polymeerien jako niiden rakenteen mukaan kemiallisesti ristosilloittuneihin polymeereihin fysikaalisesti ristosilloittuneihin polymeereihin, polymeeriseoksiin ja polymeeri komposiitteihin [3].

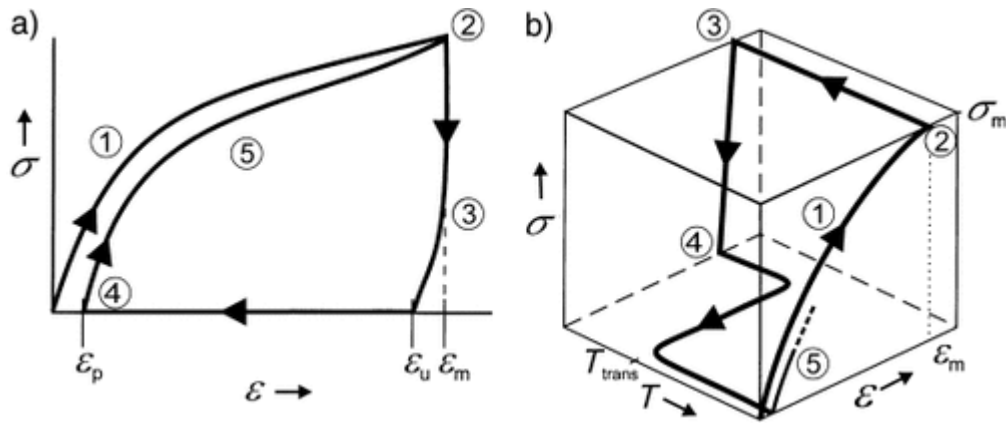
Kemiallisesti ristosilloittuvat polymeerit perustuvat polymeerin matriisi rakenteen luokitteluun ja huomioimiseen. Rakenteellisesti nämä muistipolymeerit ovat ristosilloittuneista polymeeriketjuista muodostuneita rakenteita. Ristosilloitettuja rakenteita voidaan polymeeriin saada pääasiassa kahdella eri tavalla, ristosilloittumisaineen avulla tai elektromagneettisen säteilyn avulla. Tämän luokitteluperusteen alla olevia materiaalityyppejä ovat muun muassa nestemäiset osakiteiset rakenteet ja hydrogeelit [1,3].

Fysikaalisesti ristosilloittuvat polymeerit jaotteluperusteena käytetään polymeerissä käytettyä ulkoista ärsykettä, jonka vaikutuksesta muistipolymeeri saa muistiominaisuutensa. Tarkemmin tähän luokittelukategoriaan kuuluvat ne polymeerityypit, joiden pysyvä muoto muutetaan molekyylien välisten voimien avulla. Pysyvän muodon muuttamiseen tarvitaan riittävä lämpötila, jossa fyysiset sidokset häviävät ja kappaleen muotoa voidaan muuttaa uuteen pysyvään muotoonsa. Tämän luokitteluperusteen alle kuuluvia materiaalityyppejä ovat muun muassa lohkokesepolymeerit, termoplastiset polyuretaanit, polymeeri sekoitukset ja polymeeripohjaiset komposiitit [1,3].

2.1.3 Muistipolymeerien testaus

Muistipolymeerien testaus on tärkeää, jotta polymeerien muistiominaisuutta pystytään pitämään yllä ja myös kehittämään entistä pidemmälle. Erilaisia muistipolymeerien testaustapoja ovat muun muassa vetokoe, taivutuskoe ja kutistumisen testaus.

Vetokoe tehdään yleisesti käyttämällä kahta akselia, jännitys-akselia ja venymä- akselia. Nyt muistipolymeerejä testattaessa voidaan kuitenkin myös ottaa huomioon kolmaskin akseli, z, joka on lämpötila-akseli. Kuvassa 2 voidaan nähdä tämän testausyksiön.



Kuva 2. Syklinen vetokoe [3]

Kuva 2 syklissä kohdassa 1 polymeeriä lämmitetään yli kappaleen siirtymälämpötilan ilman ulkoisen jännityksen olemassa oloa. Kohdassa 2 kappaleeseen kohdistetaan ulkoinen jännitys ja sen muotoa muutetaan. Kohdassa 3 jännitystä pidetään yllä jäähtymisen aikana ja väliaikaisen muodon saavutettua jännitys poistetaan. Kohdassa 4 polymeeri uudelleen lämmitetään yli siirtymälämpötilan, jolloin se palautuu takaisin alkuperäiseen muotoon. Kuva 2 oikeanpuoleinen kuva on kaksi-akselinen kuvaus jännitys-venymä syklistä ilman lämpötilan vaikutusta ja vasemmanpuoleinen kuva, kun lämpötila huomioidaan.

Taivutuskokeessa testikappale lämmitetään yli kappaleen siirtymälämpötilan ja kappale taivutetaan tiettyyn kulmaan θ . Tämän jälkeen muistipolymeerikappale jäädytetään ja taittamiseen tarvittu voima poistetaan. Seuraavaksi kappale lämmitetään jälleen yli sen siirtymälämpötilan ja kappaleen palautumisaikaa mitataan. Palautumisaika saadaan seuraavan kaavan (1) mukaisesti.

$$R_b = \frac{(\theta_i - \theta_f)}{\theta_i} \quad (1)$$

Missä R_b testikappaleen palautumisaika, θ_i on taittokulma testikappaleen väliaikaisen muodon aikana ja θ_f taittokulmien suhde ennen ja jälkeen kappaleen palautumisen alkuperäiseen muotoonsa [2].

Kutistumista testataan pääsääntöisesti lämpökutistuvilla materiaaleilla. Kokeessa muistipolymeerikappaletta pidetään jännityksen alaisena, joka on noin 0,20MPa ja lämpötila yli kappaleen siirtymälämpötilan, jolloin sidokset pääsevät liikkumaan. Muistipolymeerin kutistumista seurataan seuraavan kaavan (2) mukaisesti

$$\text{lämpökutistumisprosentti} = \frac{l_{str}-l_s}{l_{str}-l_0} * 100 = \frac{l_{str}-l_s}{l_{str}(1-\lambda^{-1})} * 100 \quad (2)$$

Missä l_{str} on venytetyn näytteen pituus, l_0 näytteen alkuperäinen pituus, l_s näytteen pituus kutistumisen jälkeen ja λ venymissuhde [2].

2.2 Käyttökohteet

Muistipolymeerejä käytetään yleisesti muun muassa lääketieteessä, tekstiili- ja lentokoneteollisuudessa sekä autoteollisuudessa [5]. Seuraavissa kappaleissa esitellään tekstiili- ja lentoteollisuuden muistipolymeerien käytön perusteet ja esimerkkejä niiden käytöstä kussakin teollisuudenalassa.

Tekstiiliteollisuudessa muistipolymeerejä käytetään eritoten niiden keveyden ja pehmeiden aikaansaaman mukavuuden vuoksi, tämän takia muistipolymeereillä on paremmat edellytykset tekstiiliteollisuuden sovelluksiin, kuin muistimetalleilla tai -keraameilla. Yleisesti käytettyjä muistipolymeerejä tekstiiliteollisuudessa on polynorboreeni ja nykyään enemmän käytössä oleva styreeni butadieeni. Yleisiä tekstiiliteollisuuden käyttökohteita muistipolymeereille on muun muassa hengittävät kankaat, lämpöä eristävät kankaat ja kutistumista vastustava pinnoite kankaalle [6].

Lentoteollisuudessa käytetään yleensä muistipolymeerikomposiitteja, lisälujuuden saavuttamisen vuoksi. Yleisiä sovelluskohteina ovat heijastinantennit ja morfiset rakenteet. Heijastinantenneissa materiaailta vaaditaan keveyttä, minkä vuoksi muistimetalleja tai -keraameja ei voida käyttää. Heijastinantennin tulee mahtua avaruusaluksen matkan ajaksi ja palautua perillä takaisin alkuperäiseen muotoonsa. Morfisien rakenteiden avulla voidaan parantaa miehittämättömien lentokoneiden polttoaineen säästelyä tai aerodynamiikkaa. Morfisissa rakenteissa käytetään yleensä hiilikuitulujitettua muistipolymeeriä [7].

Muistipolymeereillä on lääketieteessä muita sovelluskohteita tiukemmat vaatimukset, koska materiaalin tulee olla yhteensopiva kehon ja kudosten kanssa. Näitä vaatimuksia ovat muun muassa steriiliys, myrkyttömyys, bioyhteensopivuus ja biohajoavuus. Lääketieteen sovelluskohteita on muistipolymeereille tikkaus, kudosteknologian sovellukset ja proteesitekнологia [7]. Yleisesti käytettyjä materiaaleja ovat PCL/PU sekoitteet, hydrogeelit sekä sekoitteet, joiden kovana aineena toimii PCL (esim. PCL/PLA sekoitteet) [3].

3. PCL/PU SEKOITE

Tässä kappaleessa käsitellään PCL ja PU sekoitteen materiaaliominaisuuksia ja tarkastellaan molempien materiaalien ominaisuuksia ja mitä hyötyjä ne tuovat sekoitteeseen. Kappaleessa tutustutaan sekoitteen yleiseen käyttöön ja kappaleessa 4 tutustutaan taas enemmän sekoitteen lääketieteelliseen käyttöön. Lisäksi pohditaan, että onko mahdollista saada samoja ominaisuuksia muiden sekoitteiden avulla tai korvaamalla sekoitteen toinen polymeeri vaihtoehtoisella materiaalilla.

3.1 PCL ominaisuudet ja valmistus

Poly(ϵ -kaprolaktooni) (PCL) on osakiteinen polymeeri, jolla on todella hyvä bioyhteensopivuus ja biohajoavuus [8]. Tyypiltään PCL on biohajoava polyesteri, joka on saatu valmistettua ϵ -kaprolaktoenin renkaan avaaminen- polymerisaation avulla. PCL omaa korkean mekaanisen voiman, korkean moolimassan (50000 tai korkeampi) ja matalan sulamispisteen, n. 60 astetta. Poly(ϵ -kaprolaktoonia) käytetään paljon sekoitteiden osana sen muita biohajoavia polymeerejä pienemmän myrkyttömyysasteen ja halpuuden vuoksi. Käytetään yleensä sekoitteissa tuottamaan muistipolymeerin muodonmuutoksen molekyylin rakenteessa [5]

PCL: ää valmistetaan yleisesti kestopuovien valmistusmenetelmien, kuten puhallusmuovauksen, ekstruusion ja ruiskuvalun avulla. PCL:n matalan sulamislämpötilan vuoksi niiden valmistuksessa tarvitaan matalampi lämpötila, kuin esimerkiksi polyolefiinien valmistuksessa. Kuvassa 3 on esitetty kahden erilaisen PCL tyypin ominaisuuksia [9].

Table 13.17 Properties of CAPA PCLs (Avérous et al., 2000b)

Property	CAPA 6500	CAPA 6800
Molecular weight (M_n)	4750 \pm 2000	69,000 \pm 1500
Melting point ($^{\circ}\text{C}$)	60–62	60–62
Heat of fusion (J/g)	76.9	76.6
Crystallinity (%)	56	56
Crystallization temperature ($^{\circ}\text{C}$)	25.2	27.4
Glass transition ($^{\circ}\text{C}$)	–60	–60
MFR (g/10 min) (190 $^{\circ}\text{C}$ /2.16 kg)	28	7.29
Tensile yield stress (MPa)	17.2	14
Tensile modulus (MPa)	430	500
Strain at break (%)	>700	920
Flexural modulus (MPa)	411	nd
Hardness (Shore D)	51	50
Viscosity (Pa \cdot s) (70 $^{\circ}\text{C}$, 10.1/s)	2890	12,650
Viscosity (Pa \cdot s) (100 $^{\circ}\text{C}$, 10.1/s)	1353	5780
Viscosity (Pa \cdot s) (150 $^{\circ}\text{C}$, 10.1/s)	443	1925

Kuva 3. PCL ominaisuuksia [9].

Poly(ϵ -kaprolaktooni) on hyödyllinen rakenne aina erityisesti lääketieteen sovelluksissa sen biohajoavuuden ja myrkyttömyyden vuoksi. Kuten kuvasta 3 voidaan huomata PCL:n sulamislämpötila on matala, minkä vuoksi sen valmistaminen on halpaa vähäisen lämpöenergia tarpeen takia. Materiaalia sekoitetaan yleisesti polyuretaanin tai polylaktidin kanssa. Muita yleisiä käyttökohteita PCL on biohajoavat pullot ja liima-aineet. [9]

3.2 PU ominaisuudet ja valmistus

Polyuretaania käytetään paljon lääketieteen sovelluksissa, kuten sydämen tahdistimissa ja keinotekoisissa sydämissä niiden hyvien mekaanisten ominaisuuksien, bioyhteensopivuuden ja stabiiliuden takia. Lisäksi polyuretaani on jäykkä, omaa hyvät elastiset ominaisuudet ja hyvän väsymisen sietokyvyn. Yleisimmin käytetty polyuretaanin muoto on lohkokopolymeeri, jotta polymeeri saadaan rakennettua osista. Muistipolymeerien tapauksessa nämä osat ovat kova ja pehmeä osa, jotta saadaan polymeeriin muistiominaisuus [10]. Polyuretaanin erityisen rakenteen ja ominaisuuksien taustalla on polymeerin synnynnäinen yhteensopimattomuus johtuen mikrofaasin epähomogeenisyydestä sidosmolekyyleillä [11].

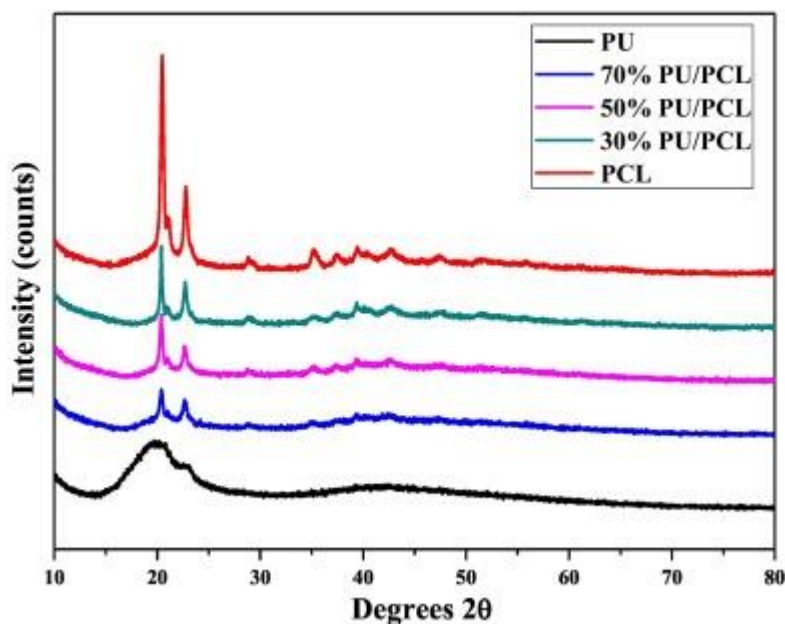
Polyuretaanin lohkokopolymeeri- rakenne saadaan muodostettua kaksivaiheisen synteesin avulla, käyttämällä kolmea esiastemolekyyliä, diisocyanatessia, dioleita ja

sidoskasvattajaa. Valmiissa polymeerissä diisosyanaatti ja sidoskasvattaja toimivat polymeerin kovana osana, pitäen polymeerin alkuperäisen rakenteen. Diolit taas muodostavat pehmeän osan, jonka tehtävänä on polymeerin muistiominaisuuksien ylläpitäminen ja sidosten uudelleen järjestäytyminen [10].

3.3 PCL/PU sekoitteen ominaisuudet

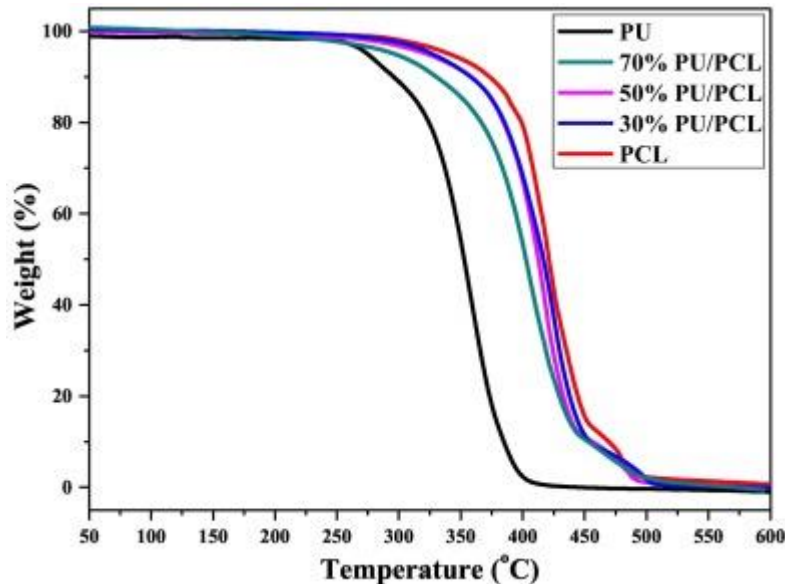
Sekoitteessa polyuretaani muodostaa yleensä kovan osan, koska polyesterit, kuten PCL, ovat vähemmän vastustuskykyisiä hydrolyysiselle hajoamiselle, kuin polyuretaanit [10]. PCL/PU Sekoitetta tutkittaessa voidaan sekoitetta valmistaa muuttamalla PCL:n ja PU:n painosuhteita. Yleisimmät painosuhteet PCL/PU sekoitteella ovat 30 % PU/PCL, 50% PU/PCL ja 70% PU/PCL [5].

PCL/PU sekoitteen eri painosuhteiden muistiominaisuuksia voidaan tutkia monilla eri tavoilla. Kuvassa 4 on esitetty röntgendiffraktioanalyysin avulla otetut kuvat polyuretaanille, poly(ϵ -kaprolaktoonille) ja polyuretaanin ja poly(ϵ -kaprolaktoonin) eri painosuhteille. Kuvasta nähdään, että polyuretaanilla on leveä diffraktio piikki 15-25 asteen välillä ja Poly(ϵ -kaprolaktoonilla) on kaksi selkeää terävää piikkiä 20 asteen ja 22 asteen kohdissa. Tässä tapauksessa polyuretaania voidaan käyttää pehmeänä osana ja Poly(ϵ -kaprolaktoonia) kovana osana. Polyuretaani leveän diffraktiopiikin katoaminen PCL painosuhdetta lisättäessä, kertoo Polyuretaanin kyvystä sekoittua Poly(ϵ -kaprolaktoonin) kanssa [5].



Kuva 4. Röntgendiffraktioanalyysi kuvat PU, PCL ja PU/PCL sekoitteelle [5].

Lämpöominaisuuksien tarkastelu on tärkeää eritoten lääketieteen sovelluksien toimivuuden kannalta, koska nämä ominaisuudet kertovat muistipolymeerin prosessoinnista ja käyttökelpoisuudesta. Kuvassa 5 on esitelty termogravimetrin avulla tehtyjä kokeita polyuretaanille, Poly(ϵ -kaprolaktoonille) ja PU/PCL sekoitteen eri painosuhteille [5].



Kuva 5. Termogravimetrinen analyysi PU, PCL ja PU/PCL sekoitteelle

Kuvasta 5 nähdään, että PCL terminen stabiilius on suurempi kuin PU:n, tämä tarkoittaa, että suurissa lämpötiloissa painohäviö on pienä suurella PCL osuudella ja suurta suurella PU osuudella. Kuvasta 5 voidaan siis päätellä, että mitä suurempi osuus sekoitteessa on PCL:ää, sitä parempi terminen tasapaino sekoitteella on. Kuvassa 6 on esitelty polyuretaanin, poly(ϵ -kaprolaktoonin) ja niiden sekoitteen eri painosuhteiden lämpöominaisuuksien arvoja [5].

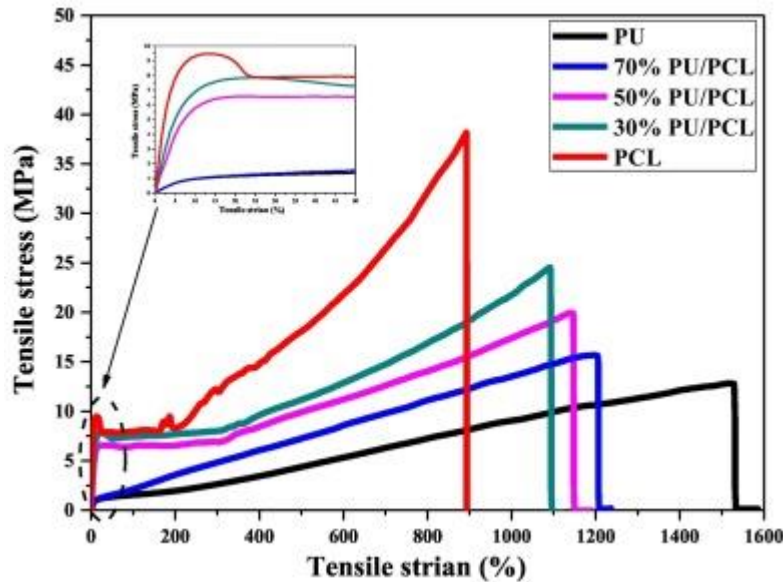
Thermal properties of PU, PCL, and PU/PCL blends.

Samples	$T_g^{a)}$	T_c	T_m	ΔH_c	ΔH_m
	°C			Jg ⁻¹	
PU	-35.01	—	32.79	—	-20.71
70% PU/PCL	-41.70	5.20	43.83	43.62	-47.31
50% PU/PCL	-43.95	12.67	50.34	47.25	-47.81
30% PU/PCL	-44.91	21.13	53.20	49.73	-44.44
PCL	-48.68	30.45	56.79	58.46	-55.61

Kuva 6. Lämpöominaisuuksia PU, PCL ja PU/PCL sekoitteelle [5].

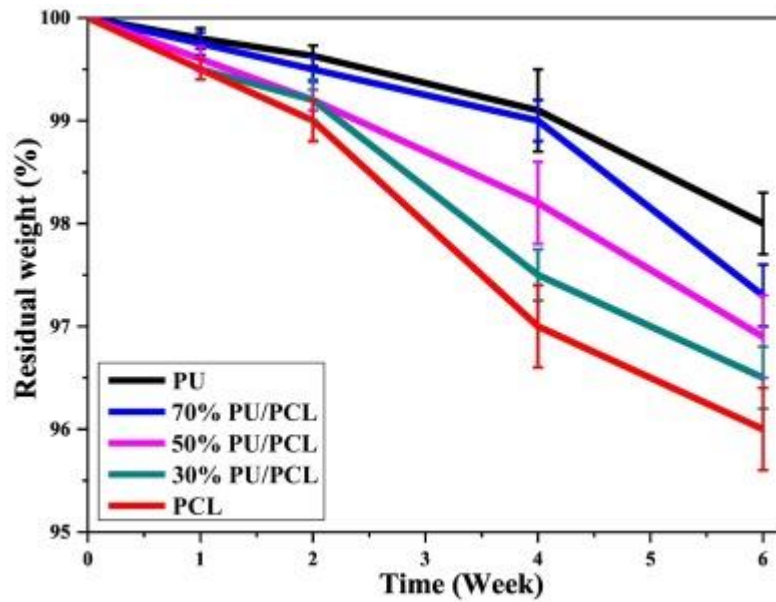
Kuten kuvasta 6 nähdään lasisiirtymälämpötila, T_g , kasvaa PU osuuden kasvaessa, koska PU ja PCL:n pehmeä osa ovat samanlaisia. Sekoitteen eri massaosuuksilla on vain yksi T_g arvo, mikä kertoo sekoitteen hyvästä sekoituvuudesta. Kuvasta 7

nähdään, että polyuretaani kestää suuria venymiä mutta matalaa vetojännitystä. Tämän takia polyuretaania käytetään yleensä muistipolymeerin pehmeänä osana. Kuvasta nähdään poly(ϵ -kaprolaktoonille) pitkä kuroumavaihe ja myötöraja, jonka jälkeen materiaali käyttäytyy plastisesti [5].



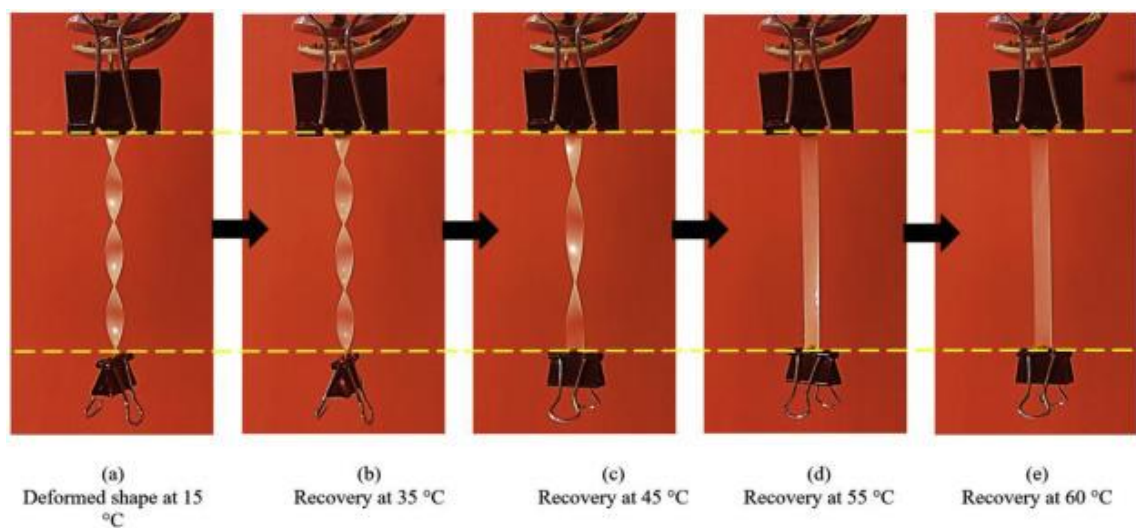
Kuva 7. Lujuusominaisuudet PU, PCL ja PU/PCL sekoitteelle [5].

Sekoitteen painosuhteista 30% PU/PCL ja 50% PU/PCL on huomattavasti suuremmat lujuusominaisuudet verrattaessa 70% PU/PCL. Kiteisyysaste vaikuttaa myös sekoitteen mekaanisiin ominaisuuksiin, sillä kyseessä on termoplastinen polymeeri. Lämpötilan noustessa sekoitteen epälineaarisuus laskee. 60 asteen lämpötilassa esiintyy lineaarista hyperelastisuutta [5]. Hyperelastisuus on materiaaliominaisuus, jossa materiaali käyttäytyy elastisesti suurilla venymillä. Hyperelastinen materiaali voi venyä 100 prosentista jopa 700 prosenttiin ja materiaali voi vielä palata takaisin alkuperäiseen mittaansa. Kuvassa 8 tarkastellaan materiaalien hajoamisominaisuuksia koeputkessa fosfaatti puskurin avulla. Kuvassa 8 tarkastellaan polymeerin painon vähenemistä ajan kuluessa [5].



Kuva 8. PU, PCL ja PU/PCL sekoitteen hajoamisominaisuudet [5].

poly(ϵ -kaprolaktooni), joka on biohajoava polymeeri, hajoaa paljon nopeammin, kuin biohajoamaton polyuretaani. Kun haetaan PU/PCL seoksen biohajoavuutta, halutaan lisätä poly(ϵ -kaprolaktooni) massaosuutta seoksessa [5]. Kuvassa 9 testattiin PCL/PU muistiominaisuuksia vedessä. Testissä muistipolymeeriä kieputettiin 720 astetta alkuperäiseen muotoon verrattuna 60 asteen lämpötilassa. Tämän jälkeen koekappale laitettiin veteen ja vettä hiljalleen lämmittämällä nähdään muistipolymeerin palautumisprosessi takaisin alkuperäiseen muotoon, ja se kuinka paljon palautumista tapahtuu tietyssä lämpötilassa ennen 60 asteen lämpötilan saavuttamista. Kuvan 9 mukaisesti kappaletta tarkasteltiin 15, 35, 45, 55 ja 60 asteen lämpötiloissa [12].



Kuva 9. Muistipolymeerin suoristusprosessi PU/PCL sekoitteille [12]

Ylläolevista kokeista saadaan selvitettyä tärkeitä ominaisuuksia kyseiselle muistipolymeerille ja voidaan löytää keinoja parantaa näitä ominaisuuksia. Näiden

testien perusteella 30% PU/PCL sekoitteen painosuhte takaa kyseiselle sekoitteelle parhaat muistiominaisuudet, koska venymä alkaa laskemaan vasta, kun mennään yli 35 asteen lämpötilan yli. 50% PU/PCL ja 70% PU/PCL painosuhteilla venymä alkaa laskemaan jo 0 asteen yli mentäessä. 50% PU/PCL ja 70% PU/PCL painosuhteilla ei esiinny kuroumaa, niiden suuren polyuretaaniprosentin vuoksi, tästä syystä polyuretaanin kumimaisuus pääsee olemaan suuressa osassa. [12]

PCL:n ja PU:n sekoitteen pehmeällä osalla on suuri kiteytymisaste huoneenlämmössä, mikä takaa sekoitteelle sen muistiominaisuuden. Sekoitetta pitää lämmittää yli 70 celsius asteeseen, jotta sen sidokset pääsevät liikkumaan ja uudelleen muokkautumista voi tapahtua. Muokkaamisen jälkeen sekoitukseen jää sisäisiä voimia, joka varastoituu kovien osien väliin, kun sekoitetta lämmitetään uudelleen yli 70 asteen. Materiaali muistaa tämän seurauksena alkuperäisen muotonsa ja palautuu siihen. Palautumisprosessi väliaikaisesta muodosta takaisin alkuperäiseen muotoon kestää PCL/PU sekoitteelle 80- 92 sekuntia. [13]

Dynaamista mekaanista analyysiä käyttämällä saadaan selvitettyä sekoitteen lasisiirtymälämpötila, joka on noin -30 astetta, ja sekoitteen stimulointi lämpötila on noin 45 astetta. Stimulointi lämpötilassa sekoitteessa pcl ja pu ovat sekoittuneet täydellisesti keskenään. Sekoitteen käyttäytymistä ja sekoittumista voidaan seurata pyyhkäisyelektronimikroskoopin avulla. [14]

4. SOVELLUKSET LÄÄKETIETEESSÄ

Tarkoituksena oli tutkia PCL/PU sekoitteen soveltuvuutta muistipolymeereissä ja eritoten keskittyä tutkimaan sen lääketieteellisiä sovelluskohteita ja selvittää, mitkä ominaisuudet tekevät sekoitteesta hyödyllisen lääketieteen kannalta. Lisäksi vielä myöhemmässä kappaleessa verrataan sekoitteen ominaisuuksia muihin yleisesti käytettyihin muistipolymeereihin ja selvitetään niiden eroavaisuuksia.

Muistipolymeerejä on käytetty ja tutkittu lääketieteessä paljon niiden biohajoavuuden ja halvan hinnan vuoksi. Muistipolymeerejä on käytetty muun muassa mikro-toimilaitteena estämään iskemistä halvausta [3]. Tämän lisäksi muistipolymeerejä käytetään lääketieteessä mini-invasiivisessä kirurgiassa sekä lääkkeiden ja solujen kuljettamisessa kehoon [15]. Mini-invasiivinen kirurgia tarkoittaa kirurgiaa, jonka tarkoituksena on potilaan kivun ehkäisy ja lyhyempi sairaalassa oloaika ja sen esimerkkejä ovat tikkaukset ja kudosteknologian sovellukset. Muistipolymeerin avulla pyritään eritoten päättämään tikkaus solmulla. Solmu pitää valmistaa tavalla, jolla siihen ei kohdistuisi liikaa jännityksiä, että vältetään ympäröivän kudoksen vaurioitumiselta. Kudosteknologiassa muistipolymeerit soveltuvat hyvin esimerkiksi kudosten tukirakenteiksi sekä luukudoksen korjaamisessa. Luun korjaamisessa käytetään yleensä elektro-aktiivista muistipolymeeriä, sen hyvien mekaanisten ominaisuuksien, muistiominaisuuksien, täydellisen biohajoamisen ja lyhyemmän palautumisajan vuoksi. [7]

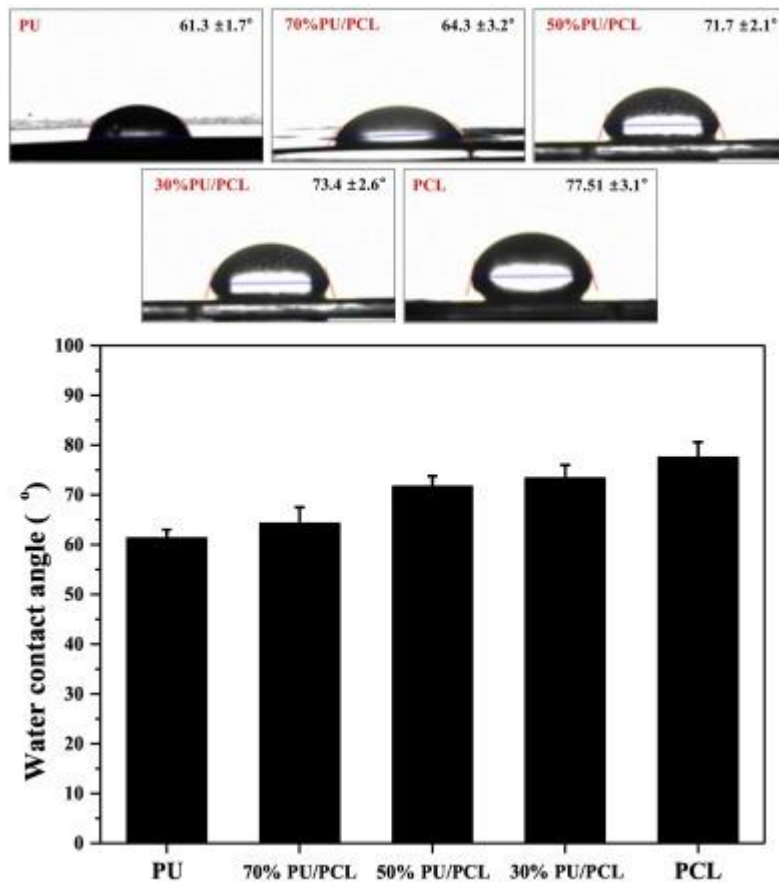
Lääketieteessä esiintyvät ongelmat, myrkyllisyys, bioyhteensopivuus, biohajoavuus, steriiliys. Steriiliyden haasteita muistipolymeerin käytössä ovat muun muassa erilaisten sterilisaatiometodien käyttö, kuten höyrysterilisaation. Höyrysterilisaatio on erittäin huono eritoten muistipolymeereille, sillä metodin kuumuus voi vahingoittaa polymeerin ketjuja ja muistiominaisuuksia. Muistipolymeeri ei saa lääketieteellisessä käytössä olla myrkyllinen, eli se ei saa vahingoittaa kudoksia, soluja tai muuttaa ihmisen geeniperimää. Bioyhteensopivuus kertoo materiaalin kyvyn tulla toimeen elävän organismin kanssa eli materiaalin ei tulisi vaikuttaa metabolismin, immuuniin systeemin tai solujen toimintaan. Biohajoavuus kuvastaa materiaalin hajoamista elävässä organismissa. Tarkoituksena on muistipolymeerin hajoaminen kehosta liukeneviin osiin, kun implantti on täyttänyt tehtävänsä. Hajoamista voi tapahtua hydrolyysisen reaktion tai entsymaattisen reaktion avulla. Hydrolyysisessä reaktiossa muistipolymeeri hajoaa veden vaikutuksesta ja entsymaattisessa reaktiossa entsyymien vaikutuksesta.

Biohajoamisen haasteita lääketieteessä on materiaalin hajoamisaika, mekaaniset ominaisuudet, sekä polymeerin korkea ristisilloittumisaste, mikä johtaa hitaampaan diffuusioon. [7]

4.1 PCL ja PU sekoitteen lääketieteelliset käyttökohteet

Vaikka lämpötila on yksi yleisin lääketieteessä käytettävä muistipolymeerien ärsyke, lämmöllä on silti rajoitteita kehon eri olosuhteissa. Muistipolymeeri yleensä täytetään erilaisilla partikkeleilla, kuten hiili-nanoputkilla, hiili-nanopartikkeleilla, piikarbideilla tai ferroferri-oksidi- nanopartikkeleilla, jotta saadaan muistipolymeeri riippuvaiseksi mekaanisista, elektronisista tai magneettisista ärsykkeistä. Näistä ärsykkeistä magneettikentät tuottavat vähiten ongelmia keholle, koska suurin osa kehon systeemeistä ei ole riippuvaisia magneettikentistä. Magneettikenttien käyttö avaa monia uusia mahdollisuuksia potilaiden etähoidossa ja diagnoosilaitteistoissa. Magneettisen ärsykkeen avulla toimiva muistipolymeerikomposiitti- rakenne takaa uusia tapoja testata lääkkeiden ja hormonien kuljettamista elävässä organismissa. [16]

Kuvassa 10 nähdään hydrofiilisen ja hydrofobisen pinnan vaikutus PU, PCL ja PU/PCL sekoittelelle kontaktikulma-analyysin avulla. Hydrofiilinen tarkoittaa vettä suosivaa pintaa, kun taas hydrofobinen vettä hylkivää pintaa. Hyvät pinta ominaisuudet ovat tärkeitä muistipolymeerin vuorovaikuttaessa biologisten molekyylien ja solujen kanssa. [5]



Kuva 10. Veden kosketuskulmat ja optiset kuvat PU, PCL ja PU/PCL sekoitteelle [5].

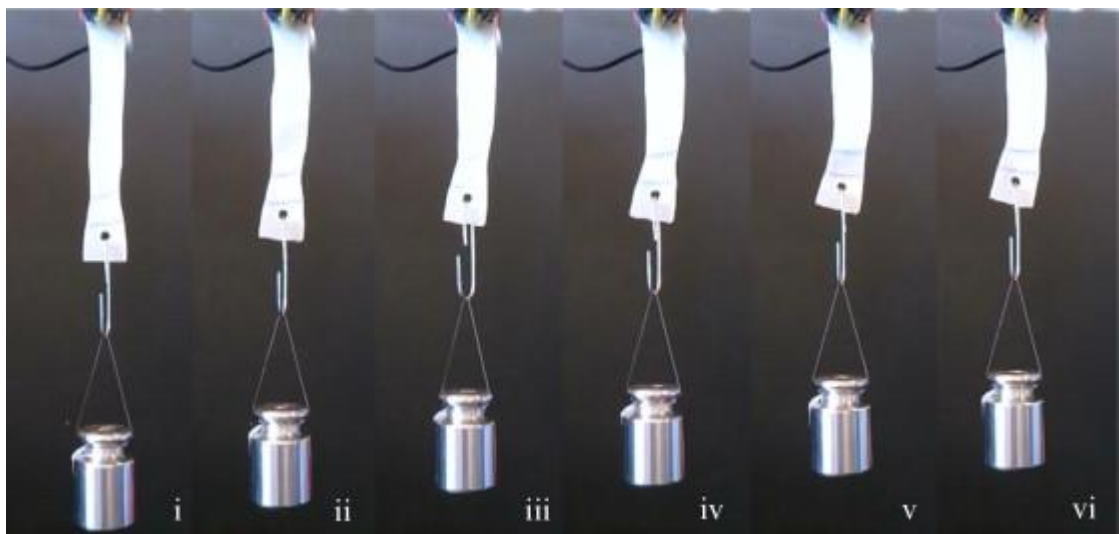
PCL kontakti kulma on noin 77 astetta ja PU kontaktikulma on noin 60 astetta. PU/PCL sekoitteen massaosuuksien kontaktikulmat ovat 60-77 asteen välillä. Tuloksista voidaan päätellä, että mitä suurempi osuus PU on, sitä hydrofiilisempi sekoite on. Tämä johtuu uretaanin hydrofiilisestä ominaisuudesta [5]. Riippuen testitavasta PU/PCL sekoite saa parhaat muistiominaisuudet 25-30% PU/PCL massasuhteella [5] [17]. Erityisesti massasuhteella 25% PU/PCL saavutetaan parhaat PCL:n tarjoamat tarpeelliset muodonmuutos ominaisuudet ja PU:n joustavat osat, jotka varastoivat energiaa alkuperäisen muotoon palaamiseen. Lisäksi PU/PCL sekoitteella on hyvä sekoitettavuus, joka tarkoittaa sekoitteen osien eli tässä tapauksessa PU ja PCL ominaisuuksien yhdistymistä [17].

Sveitsiläisen hiiren NIH 3T3 ECACC (Euroopan solukulttuuri kokoelma) fibroplastia käytettiin biologisen analyysin apuna määrittämään PU, 25%PU/PCL sekoitteen ja PCL bioyhteensopivuutta lääketieteellisessä käytössä. Näytteet sterilisoitiin käyttäen UV valoa 60 min ajan. 3T3 fibroplastin solukulttuuri PU/PCL sekoitteelle näytti korkeaa elinkykyisyyttä ja aktiivista kasvualusta- solu- vuorovaikutusta. Sovellus takaa suuren potentiaalin biolääketieteen sovelluksiin ja edellytykset kehittymiseen ovat korkeat. [17]

4.2 Vaihtoehtoiset muistipolymeerimateriaalit lääketieteessä

Vaihtoehtoisia materiaaleja polyuretaanin ja poly(ϵ -kaprolaktoonin) sekoitteelle lääketieteen sovelluksiin on muun muassa polyuretaanin ja polylaktidihapon (PLA) sekoitus, sekä vesigeelit. Näiltä materiaaleilta löytyy ominaisuuksia, joita PCL/PU sekoitteelta ei löydy.

Polyuretaanin ja polylaktidihapon sekoitetta käytetään yleisesti esimerkiksi keinotekoisissa lihaksissa. Nostamalla sekoitteen ohjelmoimislämpötilaa saadaan sekoitteen siirtymälämpötilaa korkeammaksi. Aluetta, jossa siirtymälämpötila tapahtuu, saadaan laajemmaksi lisäämällä polyuretaanin massaosuutta sekoitteessa. Tämän takia polyuretaanin ja polylaktidihapon sekoitteelle hyviä massaosuuksia ovat 80/20 PU/PLA ja 65/35 PU/PLA. Sekoitteella on erityisesti hyvä keinotekoiisiin lihaksiin, sen hyvien palautumisominaisuuksien ansiosta. Näitä ominaisuuksia on testattu kuvassa 11. [18]



Kuva 11. 65/35 PU/PLA sekoitteen massaosuuden palautumisominaisuudet [16].

Kuvan 11 kokeessa testattiin 65/35 PU/PLA massaosuudella sen palautumisominaisuuksia 50 gramman punnuksella, 70 asteen lämpötilassa. Palautumissuhteeksi saatiin kiitettävät 72,3 prosenttia, minkä takia kyseinen sekoite sopii hyvin keinotekkoisten lihasten rakennusaineeksi. [18]

Muistiominaisuuksia omaavat vesigeelit ovat älykkäitä ja mukautuvia, pehmeitä geelejä. Biolääketieteen sovelluksia muistiominaisuuksia omaaville vesigeeleille on nesteiden säätö, lääkeaineiden kuljettaminen sekä toimintojen aistiminen. Nämä sovelluskohteet

ovat mahdollisia vesigeeleille, koska muistiominaisuuksien lisäksi vesigeelit ovat biohyhteensopivia, ne ovat tyypillisesti pehmeitä, niillä on hyvä hydrofiilisuus sekä ne kykenevät nopeaan partikkeli diffuusioon [19]. Vesigeelien rakenne on monipuolisempi ja taipuisampi verrattuna hydrofobisiin muistipolymeereihin, tämän takia vesigeelit voidaan helpommin ohjelmoida reagoimaan ärsykkeisiin, joka eivät ole hydrofobisille materiaaleille tunnusomaisia. Näitä ärsykeitä ovat muun muassa pH, kemialliset ärsykkeet ja ultraääni [20].

5. YHTEENVETO

Poly(ϵ -kaprolaktoonin) ja polyuretaanin ominaisuuksien vuoksi niiden sekoitteesta, PCL/PU, saadaan hyvä muistipolymeerimateriaali. Poly(ϵ -kaprolaktooni) tuo sekoitteelle hyvän bioyhteensopivuuden, biohajoavuuden ja muodonmuutoskyvyn. Polyuretaani taas takaa sekoitteelle hyvät mekaaniset ominaisuudet ja joustavan osan, jonka avulla se varastoi tarpeeksi energiaa alkuperäisen muodon takaisin saavuttamiseksi. Itse sekoitteella käytetään useimmiten noin 30 % PU/PCL massaosuutta. Tällä massaosuudella PCL/PU sekoite saavuttaa parhaat ominaisuudet lääketieteellisiä sovelluksia varten.

Sovelluskohteita PCL/PU sekoitteelle löytyy paljon esimerkiksi kudosteknologiasta. Näitä kohteita ovat kudosteknologiset tukirakenteet, siirteet ja ompeleet. Muistiominaisuuksien avulla saadaan rakenne laitettua esimerkiksi leikkauksen aikana rakenne helpommin kehoon, muuttamalla sen rakennetta pienempään kokoon ja ärsykkeen avulla palauttamalla rakenne alkuperäiseen kokoon implantoinnin jälkeen. Sekoitteella on hyvät mekaaniset ominaisuudet, hyvä biohajoavuus – ja yhteensopivuus, sekä hyvä terminen tasapaino. Nämä ominaisuudet takaavat sekoitteelle hyvät lääketieteelliset perusteet ja siksi tutkitaankin PCL/PU käyttöä lääketieteessä ja verrataan myös sitä muihin lääketieteessä käytettyihin muistipolymeerimateriaaleihin.

Kun vertaillaan PCL/PU sekoitteen ominaisuuksia muihin yleisesti käytettyihin muistipolymeereihin, PCL/PLA sekoitteeseen ja muistiominaisuuksia omaaviin vesigeeliin, huomataan niiden välillä eroavaisuuksia niin rakenteellisesti, että käyttökohteiden mukaan. PCL/PU tarjoaa muun muassa paremmat mekaaniset ominaisuudet, kuin vesigeelit ja paremman joustavuuden verrattuna PCL/PLA sekoitteeseen.

LÄHTEET

- [1] Shape-memory polymers, in: Materials Today, 2007, pp. 20-28.
- [2] A. Lendlein, S. Kelch, Shape-Memory Polymers, Angewandte Chemie International Edition, Vol. 41, Iss. 12, 2002, pp. 2034-2057. Available (accessed doi: 10.1002/1521-3773(20020617)41:123.0.CO;2-M; 12): [https://doi.org/10.1002/1521-3773\(20020617\)41:12<2034::AID-ANIE2034>3.0.CO;2-M](https://doi.org/10.1002/1521-3773(20020617)41:12<2034::AID-ANIE2034>3.0.CO;2-M).
- [3] J. San Román, M. R. Aguilar, Smart polymers and their applications, cop. 2014
- [4] A. Lendlein, S. Kelch, Shape-Memory Polymers, Angewandte Chemie International Edition, Vol. 41, Iss. 12, 2002, pp. 2034-2057. Available (accessed doi: 10.1002/1521-3773(20020617)41:123.0.CO;2-M; 12): [https://doi.org/10.1002/1521-3773\(20020617\)41:12<2034::AID-ANIE2034>3.0.CO;2-M](https://doi.org/10.1002/1521-3773(20020617)41:12<2034::AID-ANIE2034>3.0.CO;2-M).
- [5] Y.S. Joo, J.R. Cha, M.S. Gong, Biodegradable shape-memory polymers using polycaprolactone and isosorbide based polyurethane blends, MATERIALS SCIENCE & ENGINEERING C-MATERIALS FOR BIOLOGICAL APPLICATIONS, Vol. 91, 2018, pp. 426-435.
- [6] Shape-Memory Applications in Textile Design, in: Procedia - Social and Behavioral Sciences, 2015, pp. 2160-2169.
- [7] Shape Memory Materials for Bio-medical and Aerospace Applications, in: Materials Today: Proceedings, 2018, pp. 21427-21435.
- [8] Wei Chen, Yanyan Zhou, et. al., Shape-memory and self-healing polyurethanes based on cyclic poly(ϵ -caprolactone)
- [9] 13 - Compostable Polymer Properties and Packaging Applications, in: Plastic Films in Food Packaging, William Andrew Publishing, Oxford, 2013, pp. 217-248.
- [10] A - Polyurethanes, in: Biomaterials Science (Third Edition), Academic Press, 2013, pp. 79-82.
- [11] Suman Thakur and Jinlian Hu, Polyurethane: A Shape Memory Polymer (SMP), 2017, <https://www.intechopen.com/books/aspects-of-polyurethanes/polyurethane-a-shape-memory-polymer-smp->.
- [12] M. Ansari, M. Golzar, M. Baghani, M. Soleimani, Shape memory characterization of poly(ϵ -caprolactone) (PCL)/polyurethane (PU) in combined torsion-tension loading with potential applications in cardiovascular stent, Polymer Testing, Vol. 68, 2018, pp. 424-432.
- [13] V. Jankauskaite, A. Laukaitiene, K.V. Mickus, Shape Memory Properties of Poly(ϵ -Caprolactone) Based Thermoplastic Polyurethane Secondary Blends, Vol. 15, 2009
- [14] A. Tavakkoli, Experimental Evaluation of Polyurethane/Polycaprolactone(PU/PCL) strip Shape Memory Effect, 2016, .

- [15] Shape-Memory Polymer Medical Devices, in: Encyclopedia of Biomedical Engineering, Elsevier, Oxford, 2019, pp. 394-405.
- [16] Shape memory polymers and their composites in biomedical applications, in: Materials Science and Engineering: C, 2019, pp. 864-883.
- [17] Shape memory thermoplastic polyurethane (TPU)/poly(ϵ -caprolactone) (PCL) blends as self-knotting sutures, in: Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials, 2016, pp. 94-103.
- [18] Biocompatible shape memory polymer actuators with high force capabilities, in: European Polymer Journal, 2015, pp. 186-198.
- [19] Naturally biomimicked smart shape memory hydrogels for biomedical functions, in: Chemical Engineering Journal, 2020, pp. 122430.
- [20] Molecular design, synthesis and biomedical applications of stimuli-responsive shape memory hydrogels, in: European Polymer Journal, 2019, pp. 380-396.